# Ueber Indigo;

von

## Berzelius*).

Der im Handel vorkommende Indigo enthält mehrere besondere Stoffe:

a) Indigopflanzenleim. Fein geriebener Indig wird mit einer sehr verdünnten Säure digerirt, wodurch zugleich einige Kalk- und Bittererdensalze entfernt werden; der unlösliche Theil wird hierauf einigemal mit Wasser ausgesüßt. Der meiste Pflanzenleim findet sich in den wäßrigen Auszügen, weil derselbe in sauren Flüssigkeiten nicht löslich ist. Hat man Schwefelsäure angewendet, so wird die Auflösung mit kohlens. Kalk neutralisirt, filtrirt zur Trockne abgeraucht und mit Alkohol ausgezogen, welcher den Pflanzenleim aufnimmt. Dieser stellt einen gelbbraunen oder gelben Firniß dar, schmeckt nach Fleischextract, ist in Wasser leicht löslich; schmilzt in der Hitze, brennt mit Flamme; giebt in Kolben destillirt ein braunes, dem Hirschhornöl ähnliches Oel, und ein stark ammoniakalisches Wasser. Gerbestoff, Queckſilberchlorid (wenn keine freie Säure zugegen), Cyaneisenkalium (nur wenn freie Säure vorhanden), essigsaures Bley und schwefelsaures Eisenoxyd bilden damit Niederschläge. Säuren und Alkalien vermischen sich mit diesem Stoff, selbst Schwefelsäure, ohne sich schwarz zu färben: Salpetersäure färbt ihn gelb und verwandelt ihn endlich in ein talgartiges Oel und Oxalsäure.

b) Indigobraun. Mit saurem Wasser behandelter Indigo wird mit Aetzkalilauge gelinde erhitzt. Die Masse wird sogleich schwarz. Das Indigobraun löst sich in dem Alkali auf, die dunkele Flüssigkeit geht nur langsam durchs

*) Kastner's Archiv XI. 1. Berzelius Lehrb.

Filter. Wird der Rückſtand mit Waſſer ausgewaſchen, ſo färbt ſich dieſes grün oder blaugrün, indem Indigo in verdünnter alkaliſcher Löſung des Indigobraunes etwas auflöslich iſt. Wird die alkaliſche Flüſſigkeit mit Schwefelſäure übersättigt, ſo ſcheidet ſich das Indigobraun als eine voluminöſe Gallerte ab, welche meiſt etwas Indigoblau enthält. Der noch feuchte Niederſchlag wird mit friſch gefälltem kohlenſaurem Baryt digerirt, wobei er ſich größtentheils mit dem Baryt zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt, während ein geringer Theil in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt. Nach dem Trocknen ſtellt dieſer einen durchſcheinenden, glänzenden braunen, in Waſſer auflöslichen, geſchmackloſen, weder ſauer noch alkaliſch reagirenden, beim Erhitzen weich werdenden und animaliſche Dämpfe ausſtoßenden mit Flamme brennenden Firniß dar, der in trockner Deſtillation ſchwarzes dickes und ſchwerflüſſiges brenzliches Oel giebt und ein farbloſes ammoniakaliſches Waſſer. Mit Säuren bildet das Indigobraun in Waſſer ſchwerlösliche Verbindungen, mit Eſſigſäure eine mit geringerem Säuregehalt, die im Waſſer auflöslich iſt, und eine mit mehr Säure, die unlöslich iſt, durch Chlor wird ſeine Farbe gelb. Alkalien bilden damit in Waſſer lösliche dunkelbraune Verbindungen, die Alkalien werden dadurch vollkommen neutraliſirt. Die Löſungen des Indigobraun, welches entweder mit eſſigſaurem Kali oder Ammoniak vereinigt iſt, werden nicht gefällt durch Cyaneiſenkalium, Queckſilberchlorid und Gallāpfelinfuſion; die Verbindung mit Baryterde wird von letzter niedergeſchlagen. Durch dieſe Eigenſchaften unterſcheidet es ſich ſowohl vom Pflanzeneyweiß als Pflanzenleim; Bleyſalze und ſchwefelſaures Eiſenoxyd ſchlagen es aber nieder. Salpeterſäure zerſetzt es ſchnell, es entſteht eine gelbe Flüſſigkeit, aus welcher Waſſer einen braungelben Stoff fällt, der in Aetzammoniak auflöslich iſt

und bitter ſchmeckt. Wird die ſaure Flüſſigkeit verdunſtet, ſo entſteht Oxalſäure und eine blätterige kryſtalliniſche Materie, die ſich mit Kali zu einem kryſtalliniſchen in Alkohol löslichen hygroskopiſchen Stoff verbindet, der, wenn er frei von Salpeter iſt, in der Hitze nicht detonirt, wie die entſprechenden Produkte des Indigoblaus thun. — Das Indigobraun ſcheint derjenige Stoff zu ſeyn, welchen Chevreul in Verbindung mit Ammoniak erhielt und als ein Grün beſchrieb, welches davon herrühre, daß verdünnte Auflöſungen dieſer Subſtanz in Alkali Indigo auflöſen und ſich grün davon färben. Chevreul hat dieſen Stoff nur in einer Sorte Indigo gefunden, er iſt mir aber in allen vorgekommen; daß er bisher überſehen wurde, liegt daran, daß man den Indigo nicht mit kauſtiſchem Kali digerirte. Ob er ſich auch in den Indigoarten anderer Gewächſe finde, z. B. in Nerium, Spilanthus, Galega u. ſ. w., iſt noch zu unterſuchen. Im Waid ſcheint er, nach Chevreul's Analyſe, enthalten zu ſeyn.

c) Indigoroth. Mit Säuren und Alkalien behandelter Indigo wird wiederholt mit Alkohol gekocht. Die erſten Auskochungen ſind dunkelroth, nachher löſt ſich Indigo auf und ſie werden blau, der Alkohol wird abdeſtillirt. Es bleibt ein ſchwarzer pulveriger Stoff, das Indigoroth, zurück und eine braune Flüſſigkeit, welche Indigoroth und Indigobraun verbunden mit Alkali enthält; wird dieſe mit Eſſigſäure gefällt, ſo bleibt das Indigobraun theils in der Auflöſung zurück, theils kann es ausgewaſchen werden, während das Indigoroth zurückbleibt. Das ſämmtliche Indigoroth wird nun in Alkohol aufgelöſt und durch Verdunſtung erhalten: ſchwarzbraunes, in Waſſer, verdünnten Säuren und Aetzlauge unlösliches Pulver. In Alkohol und Aether mit rother Farbe ſchwerlöslich; in concentrirter Schwefelſäure löſt es ſich mit gelber Farbe auf, durch Waſſerzuſatz

wird die Auflösung ohne Fällung roth, Wolle entzieht ihr das Indigoroth und färbt sich gelblich-braun ins Röthliche spielend. Rauchende Salpetersäure löst es mit Kupferfarbe auf, die nach und nach gelb wird; Wasser schlägt dann einen ähnlichen flockigen gelben Stoff daraus nieder, wie beim Indigobraun. In Chlorwasser wird das Indigoroth gelb, kann wie Wachs geknetet werden, an der Luft erhärtet es und erhält seine Farbe fast ganz wieder. An der Luft erhitzt, schmilzt es, raucht, brennt mit rasselnder Flamme. Im Destillationsapparat giebt es erst einen farblosen Sublimat, schmilzt und verkohlt, ohne daß sich Gase entwickeln, ein brauner krystallinischer Sublimat steigt auf, welcher aus Indigoroth und durchscheinenden kleinen nadelförmigen Krystallen besteht, diese sind geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol schwerauflöslich; in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe schwerlöslich; Wasser fällt daraus einen braungelben Niederschlag, eine Verbindung der Schwefelsäure mit dem Sublimat. Salzsäure vereinigt sich damit; Essigsäure löst eine geringe Menge auf, ohne sich zu färben. Verdünnte Salpetersäure färbt es roth, und wenn die Säure davon abgegossen und die rothe Masse mit Alkohol oder Aether behandelt ist, so verhält sie sich wie wiederhergestelltes Indigoroth. Concentrirte rauchende Salpetersäure löst es mit Purpurfarbe auf und zersetzt es beim Erhitzen. Aetzkalien wirken nicht darauf. An der Luft erhitzt wird es flüssig und zersetzt, ohne Säure oder Ammoniak auszugeben, entzündet sich und hinterläßt eine Spur von Kohle.

d) Indigoblau, der eigentliche Farbestoff des Indigo's. Der mit Alkohol behandelte Rückstand von c. wird mit dem doppeltem Gewicht ungelöschten Kalks gemengt, der nachher mit Wasser gelöscht wird, die Masse wird in eine Flasche mit dem 150fachen Gewichte des Indigs heißem

Waſſer und ½ des Kalkgewichtes ſchwefelſaures Eiſenoxydul geſchüttelt, die Flaſche verkorkt und einige Stunden hingeſtellt. Die Maſſe wird grün, das Oxydul auf Koſten des Indigoblaues in Oxyd verwandelt und das partiell desoxydirte Indigoblau bildet mit dem Kalk eine im Waſſer mit gelber Farbe auflösliche Verbindung. Die helle Flüſſigkeit wird von dem Bodenſatz abgegoſſen, letzterer noch einigemal ausgewaſchen. Kömmt die Auflöſung mit der Luft in Berührung, ſo regenerirt ſich ſogleich das Indigoblau, verläßt die Baſis, womit es verbunden, und wird als blaues Pulver gefällt, wobei es zugleich die mit aufgelöſten fremden Stoffe zum Theil mit ſich zieht, was man verhindert, wenn man die Auflöſung in ſalzſaures Waſſer gießt, wodurch jene Stoffe aufgelöſt bleiben. Das neu gebildete Indigoblau wird auf einem Filter geſammelt und von der noch anhängenden Säure und dem ſalzſauren Kalke durch Auswaſchen getrennt. Es hat getrocknet keine reine blaue, ſondern faſt eine Purpurfarbe, verbunden mit metalliſchem kupferähnlichen Glanze; gepulvert wird es wieder blau. Das Indigoblau iſt geruch- und geſchmacklos, reagirt weder alkaliſch noch ſauer. Erhitzt bildet es einen ſchönen Purpurrauch; iſt die Hitze ſchnell geſteigert, ſo ſchmilzt es, entzündet ſich und brennt mit blaulicher heller Flamme. Das Indigoblau in einer Retorte erhitzt ſublimirt zu blättrigen Kryſtallen. Auch aus dem Indigo des Handels laſſen ſich bekanntlich dieſe Kryſtalle ſublimiren, aber man erhält ſie nicht rein, ſondern vermiſcht mit Indigoroth und dem weißen Sublimat, worin ſich dieſes verwandelt und auch etwas brenzliches Oel. Das Indigoblau iſt unlöslich in Waſſer und Aether, ſiedender Alkohol nimmt etwas auf, was ſich aber nach einigen Stunden wieder abſcheidet. Chlor macht die Farbe rothgelb; mit Jod erhitzt wird es zerſetzt; Schwefel und Phosphor verbinden ſich nicht damit. Sehr brenn-

bare Körper desoxydiren es partiell; von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Wärmeentbindung, aber ohne Entbindung von schwefligter Säure aufgelöst. Durch Salpetersäure wird es zersetzt, es entstehen eigenthümliche Produkte Indigosäure und Indigobitter.

Reducirter Indigo wird gebildet, wenn auf das Indigblau schwefeligt-, phosphorigtsaure Salze, Schwefelkalium, Schwefelcalcium, Schwefelantimon, mehrere Schwefelsalze, besonders arsenigtschwefeligtes Schwefelkalium, Zinnoxydulsalze, Eisenoxydulsalze, Zink-, Eisen-, Zinnfeile, Kaliumamalgam u. s. w. wirken, unter Vorhandenseyn von freien Alkalien oder alkalischen Erden, welche sich mit dem reducirten Färbestoff verbinden, sonst findet die Reduction nicht Statt, nur wenn man Indigoblau mit concentrirter Schwefelsäure, welche ihr 3 — 4faches Volumen Alkohol enthält, in einem verschlossenen Gefäße digerirt, wird durch die Aetherbildung ein geringer Theil Indigoblau reducirt. Wenn man dem Gemische von Indigoblau und Kalihydrat schwefelsaures Eisenoxydul hinzusetzt, in kleinen Portionen, so kommt man zuletzt auf einen Punkt, wo die ganze Masse gelb oder braungelb ist, nun ist alles Indigoblau reducirt und das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt, setzt man nun noch mehr Vitriol hinzu, so nimmt die Masse von dem gebildeten Oxydul eine dunklere Farbe an. Man kann die Reduction auch mit ungereinigtem Indigo vornehmen, allein es löst sich ein Theil Indigoroth mit auf, obgleich dieses für sich in Alkalien unlöslich ist, und wird bei der Wiederherstellung des Indigoblaues mit gefällt. Hat man eine klare Auflösung des Indigoblaues erhalten, so zieht man sie mit einem Heber in eine andere Flasche, bis zu deren Boden der Schenkel des Hebers reichen muß, damit so wenig wie möglich Luft mit der Flüssigkeit in Berührung komme, die Flasche wird nun so weit

angefüllt, daß das darauf entstandene Häutchen abfließt, man fügt hierauf einige Tropfen gekochter luftleerer Essigsäure hinzu und verschließt die Flasche fest, ohne daß Luft hineinkommt. Die Säure bewirkt eine reichliche Fällung von weißen Flocken, die anfänglich als krystallinische Schuppen erscheinen, dies ist der reducirte Indig; sobald der Niederschlag nicht weiter zusammensinkt, wird die klare Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit ausgekochtem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Der Niederschlag färbt sich und das besonders an der Oberfläche graugrün, wird zwischen Fließpapier ausgepreßt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Der getrocknete reducirte Indig hat eine graulich weiße, oft fast ganz weiße Farbe, Seidenglanz, zeigt krystallinische Beschaffenheit. Die Farbe des reducirten Indigs ist wahrscheinlich ganz weiß, die schmutzig grüne Farbe rührt von einer Oxydation durch die Luft her, und da diese nicht eine hellblaue, sondern nach und nach eine homogene schmutzig grüne Farbe bewirkt, so möchte vielleicht hier eine besondere Oxydationsstufe zu suchen seyn.

Der reducirte Indig ist geruch- und geschmacklos, reagirt nicht sauer, ist in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol mit gelber Farbe auflöslich. Durch lufthaltiges Wasser und Luft wird er wieder zu Indigblau. An offener Luft allmählig erhitzt, kommt ein Moment, wo die ganze Masse dunkel und purpurfarbig wird, wie das Aufkaufen eines Metallpulvers, eine Verbrennung zu Indigblau, durch den geringsten Druck wird er dann metallisch glänzend, und wird die Temp. noch um etwas erhöhet, so bildet sich aus dem sublimirten Indigoblau das purpurfarbige Glas. Verdünnte Säuren vereinigen sich nicht mit reducirtem Indigo; rauchende Schwefelsäure löst ihn schnell auf, mit dunkler Purpurfarbe, wobei ein Theil Schwefelsäure zu Unterschwe-

felsäure reducirt zu werden scheint. Mit Salzbasen vereinigt er sich leicht, mit kohlensauren und ätzenden Alkalien und alkalischen Erden zu gelben, an der Luft blau werdenden und Indigoblau fällen lassenden Auflösungen. Es gelang nicht, eine dieser Verbindungen rein zu erhalten, auch Alkohol löst sie nicht auf und sie können nicht dadurch gefällt werden. Kalk bildet damit zwei Verbindungen. Eine mit reducirtem Indig genau gesättigt, im Wasser löslich und in fester Form nicht gekannt; die andere mit Kalküberschuß in Wasser unlöslich und citronengelb, entsteht, wenn bei der Reduction ein Ueberschuß von Kalk vorhanden war; an der Luft wird sie grün, dann hellblau. Die Verbindung mit Talkerde entsteht, wenn man Bittersalzkrystalle in die Lösung des reducirten Indigs legt, sie ist etwas schwerlöslich und wird deshalb zum Theil weiß gefällt, auch die Thonerden-Verbindung ist weiß, wird aber noch schneller, als die mit Bittererde, an der Luft blau. Eisen-, Zinn- und Bleyoxydulsalze geben weiße, an der Luft sich blauende, schwefelsaures Eisenoxyd schwarzbraune, Kobaltoxyd und Manganoxydulsalze grüne, Silbersalze schwarzbraune Verbindungen, Kupferoxydsalze stellen, wie bekannt, das Indigoblau wieder her. Die Veränderungen, welche das Indigoblau durch die Reduction erleidet, hat man auf verschiedene Weise zu erklären versucht. Giobert glaubte, daß der sich dabei bildende lösliche Körper, indem er sich wieder blau färbt, Kohlenstoff abgebe, der sich an der Luft oxydire. Döbereiner hielt den reducirten Indig für eine Verbindung von Wasserstoff und Indigblau, und sah ihn als eine Wasserstoffsäure, Isatinsäure, an. Es ist aber mit allen angeführten Erscheinungen am meisten übereinstimmend anzunehmen, daß der reducirte Indig dasselbe Radikal enthält, wie der blaue, allein mit weniger Sauerstoff verbunden, und das Indigoblau aus

dem reducirten Indig durch Aufnahme von Sauerstoff gebildet wird.

Es ist wahrscheinlich, daß die Pflanzen den Indig als reducirt enthalten, denn das Indigoblau wird erst durch den Zutritt der Luft daraus gebildet, aber der reducirte Indig ist in Säure unlöslich, und bedarf nothwendig einer Basis zur Auflösung. Die Infusion der Indigpflanze röthet aber stets Lackmus. Es bleibt also noch zu erforschen übrig, in welchem löslichen Zustande der das Indigoblau bildende Stoff in der Infusion sich findet.

Lösliches Indigoblau; das Indigoblau löst sich in rauchender Schwefelsäure und Wärmeentbindung, aber ohne Entwickelung von schwefliger Säure auf. Je reiner an wasserfreier Säure, desto mehr Indig wird aufgelöst, von englischer Schwefelsäure bedarf man um die Hälfte mehr, als von sächsischer. Die Auflösung kann bis zu 100° C. erhitzt werden, ohne daß sie sich zersetzt, sie enthält nun: a) eine Verbindung des löslichen Indigoblaus mit Schwefelsäure; b) eine Verbindung desselben mit Unterschwefelsäure; c) eine Verbindung des auf eine eigene Weise reducirten Indigoblaus mit Schwefelsäure, Indigopurpur. Ob in a. und b. das Indigoblau verändert, und auf dessen Kosten die Unterschwefelsäure sich bildet, ist noch nicht näher bestimmt. Das lösliche Indigoblau behält die Modification des unlöslichen in Farbe und s. w. bei, läßt sich reduciren und oxydiren, wie dieses, so daß man leicht auf die Vermuthung kommen kann, dessen Zusammensetzung sey unverändert, und die Bildung der Unterschwefelsäure geschehe auf Kosten eines Theils Indigoblaus, aus welchen zugleich auch andere Stoffe gebildet werden. Ich will die Verbindungen des Sauerstoffs mit diesen Säuren indigoblaue Schwefelsäure und indigoblaue Unterschwefelsäure nennen.

Je mehr rauchende Säure vorhanden, deſto mehr blaue Unterſchwefelſäure entſteht. Die ſächſiſche Schwefelſäure giebt weniger Indigopurpur als die engliſche. Am bequemſten ſcheidet man die Beſtandtheile auf folgende Weiſe.

Die Schwefelſäure-Auflöſung wird mit 30 — 40 reinem Waſſer verdünnt und filtrirt. Auf dem Filter bleibt Indigopurpur zurück. Die Auflöſung wird mit Wolle, die durch Auskochen mit, ſchwach alkaliſirtem Waſſer gereinigt, digerirt; ſie verbindet ſich mit den blauen Säuren, und wenn ſie geſättigt, legt man neue hinein, bis die blaue Flüſſigkeit entfärbt iſt; letztere enthält nun freie Schwefelſäure und die neu gebildete Pflanzenſäure. Die blaue Wolle wird mit Waſſer ausgewaſchen, und mit kohlenſaurem Ammoniak digerirt, wodurch ſie ſich entfärbt, die blaue Flüſſigkeit wird bei + 60° C. zur Trockne verdunſtet und der Rückſtand mit Alkohol von 0,833 übergoſſen, welcher das indigoblaue unterſchwefelſaure Ammoniak auflöſt und das entſtehende blaue ſchwefelſaure Salz zurückläßt.

Die indigoblaue Schwefelſäure erhält man, wenn man letztern Rückſtand in Waſſer auflöſt, mit eſſigſaurem Bleyoxyd fällt, das gefällte dunkelblaue Indigobleyſalz in Waſſer verbreitet, durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt. Es entſteht eine ſchwach gelbe Flüſſigkeit, eine Verbindung von reducirtem Indigo mit Schwefelſäure, welche filtrirt und abgedunſtet bei + 50° C. an der Luft blau wird, und eine ſchwarzblaue feſte Maſſe hinterläßt, die indigoblaue Schwefelſäure. Sie iſt hygroskopiſch, in Waſſer und Alkohol mit gelber Farbe auflöslich, riecht eigenthümlich angenehm, ſchmeckt ſauer zuſammenziehend.

Indigoblaue Unterſchwefelſäure entſteht, wenn die Löſung des blauen unterſchwefelſauren Ammoniakſalzes, mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Bley, in Alkohol vermiſcht wird; es ſchlägt ſich blaues Bleyſalz nieder,

welches, wie das ſchwefelſaure Salz behandelt, eine anfangs reducirte gelbe, nachher blaue Unterſchwefelſäure giebt. Die geiſtige Auflöſung iſt noch blau und giebt durch Ammoniak baſiſches unterſchwefelſaures Indigobleyoxyd, welches durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt wird. Man kann auch die geiſtige Auflöſung des Ammoniakſalzes verdunſten, in Waſſer auflöſen und mit baſiſch eſſigſaurem Bleyoxyd fällen. Die indigoblaue Unterſchwefelſäure iſt hygroſkopiſch, ſauer und verhält ſich ſonſt der blauen Schwefelſäure analog. Beide Säuren hatten ſonſt den Namen ſchwefelſaurer Indigo, indem man den Farbeſtoff als eine Baſis betrachten zu müſſen glaubte, allein das Indigoblau beſitzt nicht die Eigenſchaften, aus ſeinen Verbindungen durch Baſen abgeſchieden zu werden, weshalb ich dieſe obern Namen beilegte.

Werden die blauen Säuren erhitzt, ſo werden ſie zerſetzt zu ſchwefliger Säure, ſchwefligſaurem Ammoniak, Waſſer, brenzliches Oel und Kohle. Mit Salzbaſen bilden ſie eigenthümliche Salze. Bringt man in ihre Auflöſungen Zink- oder Eiſenfeile, ſo oxydirt ſich das Metall auf Koſten des Indigoblaues, und die Auflöſung wird bei abgehaltenem Luftzutritt ganz entfärbt. Auch Schwefelwaſſerſtoff und Zinnchlorid deſoxydiren den Farbeſtoff dieſer Säuren.

Die Verbindungen dieſer Säuren mit der Wolle gleichen in ſo fern den Salzen, als die Wolle aus dieſer Vereinigung durch Salzbaſen abgeſchieden, und die durch Baſen geſättigte blaue Auflöſung die Wolle nicht färbt. Aehnlich wie auf Wolle wirken die blauen Salze auch auf Kohle.

Die Salze dieſer Säuren erhält man am beſten durch direkte Verbindung. Sie ſind nicht als Doppelſalze zu betrachten, denn der Farbeſtoff nimmt nichts von der Säure auf, ſondern exiſtirt bei den Salzen ohngefähr wie das Kryſtallwaſſer in waſſerhaltigen Salzen, noch leichter redu-

cirt als in den Säuren, beſonders bei überſchüſſiger Baſe; er ſcheidet ſich dann vom Salze aus und bildet im reducirten Zuſtande einen electronegativen Körper gegen die überſchüſſige Baſe. Die blauen Salze ſchmecken etwas ſalzig, mehr nach Indigo. Die ſchwefelſauren löſen ſich in Alkohol kaum, die unterſchwefelſauren leicht. Die blauen ſchwefelſauren Salze geben in der Hitze Waſſer aus, erſt bei ziemlich hoher Temp. freies, kohlenſaures und Cyan-Ammoniak, etwas Oel und endlich Kohlenſäure mit Hinterlaſſung geſchwefelter Baſe. Die blauen unterſchwefelſauren Salze geben in gelinder Hitze ſchwefelſaures Gas, wobei der Farbeſtoff nicht zerſtört wird, dieſes findet erſt in erhöhter Temp. ſtatt, er wird grün, zuletzt entbindet ſich ſchwefelſaures Ammoniak, und die Baſe bleibt geſchwefelt zurück. Beide Klaſſen bilden nicht kryſtalliniſche, faſt metalliſch, wie Kupfer, glänzende Maſſen.

Indigoblaues ſchwefelſaures Kali. Blaue Wolle (S. oben) wird mit kohlenſaurem Kali ausgezogen, das abgedunſtete Salz mit Weingeiſt von dem unterſchwefelſauren Salz, durch Eſſigſäure und Alkohol von dem kohlenſauren Kali befreit. Wird reine blaue Schwefelſäure mit kohlenſaurem Kali geſättigt, ſo entſteht eine gelatinöſe Maſſe. Im Großen wird dieſes Salz mit gewöhnlichem käuflichen Indigo dargeſtellt, welcher in 10 engl. Schwefelſäure aufgelöſt, mit 10 Vol. Waſſer verdünnt, filtrirt wird. Durch Sättigung mit kohlenſaurem Kali bildet ſich bei einem gewiſſen Punkte ein blauer Niederſchlag, das Salz, welches durch das gleichzeitig gebildete ungefärbte ſchwefelſaure Kali gefällt wird. Das blaue unterſchwefelſaure Kali bleibt in der Löſung zurück. Der geſammelte Niederſchlag iſt voluminös, ſchrumpft beim Trocknen ſehr zuſammen. Iſt in ſiedendem Waſſer leicht löslich; kaltes nimmt nur $\frac{1}{140}$ davon

auf. Bergman nannte dieſes Salz präcipitirten Indig und hielt ihn für den aus der Säure gefällten Farbeſtoff des Indigs; in Teutſchland heißt er Indigo-Carmin, in Frankreich Indigo soluble; Crum zeigte zuerſt, daß es eine Verbindung des Salzes mit Indigo im löslichen Zuſtande iſt, und nannte den Farbeſtoff deſſelben Coerulin und deſſen Salze Coerulin-Sulphate. Indigoblau-ſchwefelſaures Natron und Ammoniak ſind dem Kaliſalz ſehr ähnlich. Indigoblaues unterſchwefelſaures Kali, — Natron und Ammoniak erhält man aus den bei den obigen Verfahren des blau ſchwefelſauren Kalis gebildeten Alkoholauflöſungen. Sie gleichen den ſchwefelſauren Salzen ſehr.

Indigoblauer ſchwefelſaurer Baryt. Das Kaliſalz wird mit Chlorbarium gefällt, in dunkelblauen Flocken; ſchwerlöslich in kaltem, leichter in kochendem Waſſer. Indigoblaues unterſchwefelſaures Baryt; auf ähnliche Weiſe aus einem löslichen blauen unterſchwefelſaurem Salze. Blaue Flocken, die ſich in reinem Waſſer leicht auflöſen, und nach Verdunſten einen kupferglänzenden Ueberzug hinterlaſſen.

Indigoblauer ſchwefelſaurer Kalk. Die blaue Auflöſung in Schwefelſäure wird mit 40 — 50 Vol. Waſſer vermiſcht, mit kohlenſaurem Kalk geſättigt, filtrirt, verdunſtet, mit Alkohol behandelt, welches blaues unterſchwefelſaures Kalkſalz auflöſt. Wird die Auflöſung des letztern in Weingeiſt mit eſſigſaurem Bley gefällt, ſo iſt der Niederſchlag ein Doppelſalz aus blauem unterſchwefelſauren Kalk und Bleyoxyd, aus welchem letzteres durch Schwefelwaſſerſtoff abgeſchieden werden kann, worauf ſaurer indigoblauer unterſchwefelſaurer Kalk zurückbleibt, der ſchwach ſauer reagirt, aber nicht ſauer ſchmeckt.

Die Talkerdensalze beider Säuren sind im Wasser leichtlöslich, hygroskopisch, können durch Alkohol von einander geschieden werden. Die beiden Alaunerdensalze sind ebenfalls leichtlöslich; Zusatz von etwas Ammoniak fällt ein basisches Salz daraus; überschüssiges Alkali entzieht die blaue Farbe.

Indigoblaues schwefelsaures Bleyoxyd. Das blaue Kalisalz wird mit Bleyzucker gefällt — flockig, dunkelblau, schwerlöslich in Wasser, nach dem Eintrocknen schwarzblau. Basisch-essigsaures Bley fällt ein basisches Salz; hellblau beim Trocknen dunkler werdend. Werden die Lösungen der blauen unterschwefelsauren Salze mit Bleysalz vermischt und Schwefelsäure zugesetzt, so fällt farbloses schwefelsaures Bley nieder.

Indigoblaues unterschwefelsaures Bleyoxyd. Die geistige Auflösung des Ammoniaksalzes wird durch geistige Bleyzucker-Auflösung gefällt. Blaues, in Wasser leicht, in Alkohol schwerlösliches Pulver, zusammenziehend nicht süß schmeckend.

Der Farbestoff dieser Salze ist nicht so stark an die Schwefelsäure gebunden, daß er nicht auch Verbindungen mit andern Salzen eingehen könne. Wird z. B. Chorcalcium mit den blauen Salzauflösungen gemischt, so schlagen phosphorsaures oder kohlensaures Natron blauen gefärbten phosphorsauren und kohlensauren Kalk nieder, dessen Farbe durch Waschen nicht weggenommen werden kann.

Lösliches Indigoblau ist eben so veränderlich in der Farbe, wie vegetabilische Saftfarben. Im isolirten Zustande wird seine Farbe durch Sonnenlicht zerstört, durch Salpetersäure wird es gelb; beim Verdunsten seiner Auflö-

ſung grün; ätzende Alkalien färben es grün, dann geib mit oder ohne Luftzutritt.

Die grüne Farbe, Indigogrün. Am leichteſten aus dem, aus gewöhnlichem Indigo dargeſtellten unreinen Indigoblau; oder die geiſtige Auflöſung eines unterſchwefelſauren blauen Salzes wird nach und nach mit Kalkhydrat gemiſcht, ſo lange ſich dieſes noch grün färbt. Die Flüſſigkeit wird abfiltrirt, der grüne Niederſchlag mit Weingeiſt ausgewaſchen, durch Oxalſäure zerſetzt, deren Ueberſchuß durch kohlenſauren Kalk entfernt und darauf die filtrirte Flüſſigkeit verdunſtet. Schmutziggrün, in Waſſer leichtlöslich, nicht durch Eiſenvitriol und kohlenſauren Kalk mit gelber Farbe reducirbar, aber durch Kalkwaſſer gelbe Fällung, Bleyzucker graugrünen Niederſchlag.

Die gelbe Farbe, Indigogelb, iſt das letzte Stadium der zerſtörenden Wirkungen der Alkalien. Blauer unterſchwefelſaurer Kalk wird in Kalkwaſſer aufgelöſt, und ſo lange abgedunſtet, bis die Flüſſigkeit gelb erſcheint; dann wird der Kalk durch Oxalſäure, deren Ueberſchuß durch kohlenſauren Kalk entfernt, die Auflöſung nicht ganz zur Trockne verdunſtet, mit Alkohol verſetzt, wodurch ein bräunlicher extractartiger Niederſchlag, mit einem Theil des gelben Farbeſtoffs verbunden, gefällt wird. Die geiſtige Auflöſung wird verdunſtet. Trocken, hart, gelb, durchſcheinend, weder ſauer, noch alkaliſch reagirend, in Alkohol und Waſſer mit gelber Farbe auflöslich. Bleyſalze gelben, ſchwefelſaures Eiſenoxydul, Kupferoxyd, Queckſilberchlorid und Gerbeſtoff keinen Niederſchlag; in der Hitze ſich aufblähend, verkohlend unter Ausſtoßung animaliſchen Geruchs.

Indigopurpur iſt eine Modification des löslichen Indigoblau; entſteht, wenn unlösliches Indigblau mit nicht rauchender Schwefelſäure behandelt wird und man nach einigen

Stunden 40 Volumen Waſſer zuſetzt. Scheint eine Uebergangsſtufe zu ſeyn zwiſchen unlöslichem und löslichem Indigblau, die nach längerer Einwirkung der Säure größtentheils verſchwindet. Iſt in verdünnten Säuren ſchwerlöslich, bleibt als dunkelblauer Ueberzug auf den Filter zurück, der allmählig vom Waſchwaſſer mit blauer Farbe aufgelöſt wird. Dieſes muß man daher auffangen (S. oben). Es enthält eine Verbindung von Schwefelſäure, vielleicht auch Unterſchwefelſäure mit Indigopurpur und etwas indigoblaue Schwefelſäure. Durch verdünnte bleibt ein blauer, der indigoblauen Schwefelſäure ganz ähnlicher Rückſtand. Löſt man dieſen in Waſſer auf und vermiſcht man damit ein auflösliches Salz, ſo ſcheiden ſich purpurfarbene Flocken ab, die auf ein Filter gebracht und mit einer Löſung des zur Fällung angewandten Salzes ausgewaſchen werden können. Dieſer Niederſchlag iſt eine Verbindung von Schwefelſäure, Indigopurpur und die Baſis des angewandten Salzes (z. B. Natron, Ammoniak, Kali, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Kalk u. ſ. w., je nachdem man ein lösliches Salz dieſer Baſen angewandt hat). Dieſe Salze ſind im Allgemeinen in Alkohol löslicher als in Waſſer, ihre Auflöſungen blau, freie Säure vermehrt ihre Löslichkeit nicht; die Kalk-, Talk-, Kupferoxyd-, Zinkoxyd-, Eiſenoxydulſalze ſind faſt unlöslich in Waſſer, von Schwefelſäure werden ſie aufgelöſt und der Purpur in lösliches Indigoblau verwandelt. Durch Schwefelwaſſerſtoff, Eiſenvitriol, freie Alkalien, Reduction des Purpurs zu Gelb, wie beim Indigoblau.